

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-19620

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月28日

C 08 G 59/18
H 01 L 23/306958-4J
7738-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液状エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 昭59-140156

⑯ 出 願 昭59(1984)7月5日

⑰ 発 明 者	伊 藤 維 厚	新居浜市惣開町5番1号	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	豊 嶋 芳 樹	新居浜市惣開町5番1号	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	高 橋 勉	新居浜市惣開町5番1号	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	幾 島 忠 司	新居浜市惣開町5番1号	住友化学工業株式会社内
⑰ 出 願 人	住友化学工業株式会社	大阪市東区北浜5丁目15番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 諸石 光熙	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

液状エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 分子中に2個以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂、球状の無機充填^剤、硬化剤および硬化促進剤を含有してなる液状エポキシ樹脂組成物。

(2) 無機充填^剤がアルミナである特許請求の範囲第1項記載の液状エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は液状エポキシ樹脂組成物に関する。

更に詳しくは、本発明は線膨張係数が小さく耐クラック性が改良された硬化物を与え、特に半導体素子の封止剤として有用な液状エポキシ樹脂組成物に関する。

現在、半導体素子の封止には、エポキシ樹脂を主剤とし溶融シリカまたは結晶シリカなどを充填剤としフェノールノボラックを硬化剤とした主成分に、硬化促進剤などを配合した組成物

が使用されている。この組成物は粉状であるが、取扱いが容易なようにタブレット状またはペレット状に成形される。このタブレットまたはペレットは低圧トランスファー成形機のシリンダ一部に導入され、加熱溶融され、あらかじめ半導体素子が配置された金型内に圧入され加熱硬化されて半導体素子の樹脂封止が完成する。この方法は低圧トランスファー成形法と呼ばれ、大量生産が容易なため半導体素子の樹脂封止の主流となっている。しかし、設備費が高いため少量多品種生産には適さない。

少量多品種生産には、注型法・ディッピング法・ドロッピング法などが使用される。注型法とは、型わくの中に素子をセットし液状封止剤を注入した後加熱硬化させる方法である。ディッピング法とは、素子を液状封止剤に浸漬し、素子表面に封止剤を付着させた後加熱硬化させる方法である。ドロッピング法とは、素子に液状封止剤を滴下し加熱硬化させる方法である。このように、液状封止剤を使用する方法は設備

費が安くかつ少量多品種生産に適しているが、低圧トランスファー成形法に比較して、以下の点で樹脂封止された半導体素子の信頼性が低いのが問題となっている。

すなわち、線膨張係数が大きく温度変化により半導体素子に応力がかかり配線の断線または、封止樹脂そのものにクラックが生じるなどの不良が起る。線膨張係数を小さくするには、一般に線膨張係数の低い無機充填剤を充填する方法が用いられるが、高充填する場合には液状封止剤の流動性が著しく低下し、前述のような成形方法が使用できなくなる。このため反応性希釈剤が使用される場合もあるが、これも耐熱性の低下を招くなどの欠点を有している。更には、イオン性の不純物の混入により半導体集積回路の配線を形成しているアルミの腐蝕を生じるなどの問題がある。

たとえば、特開昭59-8720号公報には無機充填剤として、結晶性シリカ、溶融シリカ、アルミナ、三酸化アンチモン、ガラス繊維、マ

イカ、タルク、クレーなどを含有してなる液状エポキシ樹脂組成物が開示されているが、線膨張係数を小さくするためにはそれらの無機充填剤の配合量を増加する必要があり、そうすると粘度の低下が著しく、粘度低下を回避するために反応性希釈剤が必要となる。しかし反応性希釈剤の使用は、熱変形温度の低下、熱分解開始温度の低下など耐熱性の低下を招くことになり好ましくない。

本発明者らはかかる実情に鑑みて、低圧トランスファー成形法での樹脂封止と優るとも劣らない樹脂封止を可能にし、線膨張係数の小さい硬化物を与える液状封止剤について鋭意研究した。その結果、球状の無機充填剤を液状封止剤組成物の一成分として配合することを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、分子中に2個以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂、球状の無機充填剤、硬化剤および硬化促進剤を含有してなる液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は低粘度であるために前述した種々の成型方法に適用し、その硬化物の線膨張係数が小さいという特徴の他に、無機充填剤が増量されることで相対的にエポキシ樹脂は減量されることになり、結果的にエポキシ樹脂組成物中の不純物イオン、特に塩素イオンが減量するという特徴がある。

本発明に使用されるエポキシ樹脂とは、分子中に2個以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂であって、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテルなどのビスフェノール型の液状エポキシ樹脂、低分子量フェノールノボラックのグリシジルエーテル、低分子量クレゾールノボラックのグリシジルエーテルなどのノボラック型の液状エポキシ樹脂などが例示されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明に使用される無機充填剤は、粒径が1~500ミクロン、好ましくは10~100ミクロンの球状の無機充填剤である。

無機充填剤の種類は特に限定されないが、アルミナ、溶融シリカ、結晶シリカなどが例示され、アルミナが特に好ましい。これらは単独もしくは混合系で使用される。

無機充填剤の使用量は、組成物の全容量に対し、40~65%が好ましく、より好ましくは45~60%である。充填量が40容量%よりも少ないと、線膨張係数の低減効果が減少する。また充填量が65容量%を越えると、組成物の粘度が高くなり過ぎて、成形加工が困難となると同時に被封止体との密着性が低下するなどの欠点が生じる。

本発明に使用される硬化剤は、酸無水物が好適に使用できる。また、酸無水物とノボラックの混合物も使用できる。酸無水物の具体例としては無水フタル酸、無水マレイン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ハイミック酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などが例示される。

ノボラックの具体例としては、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、メタクレゾールノボラックなどが例示される。

本発明でのエポキシ樹脂と硬化剤との配合割合は、エポキシ樹脂1当量に対して硬化剤を0.4から1.2当量、好適には0.6から1.0当量の範囲である。硬化剤が0.4当量未満の場合は十分に硬化せず、熱変形温度の低下など硬化物特性が低下する。また、硬化剤を1.2当量を越えて使用すると、耐湿性が不良となる。

本発明の硬化促進剤には、第三級アミンが好適に使用される。具体例としては、トリー2,4,6-ジメチルアミノメチルフェノール、2-ジメチルアミノメチルフェノール、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミンピペリジンなどが例示される。

これらの硬化促進剤の使用量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1から8.0重量部、好ましくは0.2から2.0重量部である。硬化促進

によって容易に調整できる。

以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～4および比較例1～6

エポキシ樹脂、酸無水物、硬化促進剤、無機充填剤、着色剤の各成分を第1表に示す割合で配合し、ニーダーを用いて温度4.0℃で10分間真空混合し液状エポキシ樹脂組成物を得た。

実施例1～4に記載した無機充填剤は、住友アルミ精錬株式会社製の平均粒径50～60ミクロンの球状アルミナである。

得られた組成物の粘度、硬化物のガラス転移温度、熱膨張係数、耐クラック性、耐水性及び塩素イオン濃度を調べ、えられた結果を第2表に示す。

流動性については、E型粘度計を用いて4.0℃に於ける粘度で評価を行った。

硬化物の物性は、注型にエポキシ樹脂組成

剤が0.1重量部未満では硬化促進効果が乏しい。また8重量部よりも多くなると耐湿性、貯蔵安定性の低下をもたらす好ましくない。

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、更に無機充填剤の表面処理のためカップリング剤、カーボンブラックなどの着色剤、テトラブロムビスフェノールAのジグリシジルエーテルなどの難燃付与剤、また必要に応じてカルナバワックスなどの離型剤の添加が可能である。カップリング剤の具体例としては、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(8,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどが例示される。カップリング剤は、無機充填剤100重量部に対して通常0.1から8重量部、好ましくは0.2～2重量部の範囲で使用される。カップリング剤は0.1重量部より少なくても、また8重量部より多くても耐湿性の低下をもたらす傾向があり好ましくない。

本発明の組成物は、公知の混合装置であるローレル混練機、ニーダ混練機などを用いることに

物を注入して、100℃、2時間次いで150℃、4時間硬化したものについて評価を行った。

ガラス転移温度と線膨張係数は、5×5×5mmの大きさの注型成形品を熱機械的分析装置(TMA)で測定した。

組成物の耐熱性については、ガラス転移温度で評価した。

また、耐クラック性については、エポキシ樹脂組成物と半導体構成基材との線膨張係数の差が小さいほうが良好であるため、エポキシ樹脂組成物の線膨張係数で評価した。

更に、耐クラック性の評価としてJIS B 1251(ばね座金)に規定する2号12Sの座金を内径60mm、深さ20mmの平底ざらの中心部に静置し、エポキシ樹脂組成物を気泡が含まれないようにして、座金上約2mmの高さまで流し込み注型成形を行い試験片を作製した。えられた試験片を-55℃のドライアイス-エタノール中に80分間浸漬し、次

いで150℃の熱風循環式乾燥器中に80分間放置した。この操作を1サイクルとしてゲラック発生迄のサイクル数を調べた。

耐水性は、JIS K6911の5.26に基づき試験片をPCT (Pressure Cooker Test) 121℃、2気圧の条件で吸水率(%)を調べた。

成形品のイオン性不純物は、5×5×80mmの注塑成形品と蒸留水25mlをテフロン製気密セル(内径50mm、高さ40mm)に調整し、160℃の熱風循環式乾燥器中に20時間放置し、処理後、抽出液をイオンクロマトグラフィー(横河北辰電気製)で塩素イオン濃度の測定を行った。

第2表より、明らかなように、本発明による半導体封止用液体エポキシ樹脂組成物は、充てん剤が同一容積量でみて粘度が大巾に低く加工性にも優れている。

比較例6に示す様に、無定形の溶融シリカを容積分率で55%のものは流動性がなく成形加工出来ない。

また、粘度が大巾に低い為、充てん剤量を多く添加することが可能であり線膨張係数が小さくなり、耐クラック性に優れる。

更に、無機充てん剤が増量されることで相対的にエポキシ樹脂が減量されるためにエポキシ樹脂に含まれるイオン性不純物、特に塩素イオンが少い。

同様に、吸水率も小さくなっており、半導体素子の液状封止用樹脂組成物としてきわめて有用であることがわかる。

第 1 表

	実 施 例				比 較 例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
液状ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エポキシ当量 187)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
無水メチルテトラヒドロフタル酸(酸無水物当量 168)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
2,4,6トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
結晶シリカ粉(無定形)					850 (47)					
溶融シリカ粉(無定形)						850 (47)	420 (52)			480 (55)
アルミナ粉(無定形)								540 (47)	650 (52)	
球状アルミナ粉	540 (47)	650 (52)	780 (55)	900 (60)						
カーボンブラック	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

表内の数値は重量部で()内は組成物全量に対する容積百分率で示した。

第 2 表

	実 施 例				比 較 例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
40℃粘度 (ポイズ)	50	180	250	700	840	280	1020	180	660	測定不能
ガラス転移温度 (℃)	181	180	128	129	128	180	126	129	128	
線膨張係数 (1/℃)50~80℃	24×10^{-5}	21×10^{-5}	19×10^{-5}	16×10^{-5}	4.0×10^{-5}	2.9×10^{-5}	2.6×10^{-5}	2.8×10^{-5}	2.5×10^{-5}	
線膨張係数 (1/℃)180~210℃	0.8×10^{-4}	0.7×10^{-4}	0.6×10^{-4}	0.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.8×10^{-5}	1.0×10^{-4}	0.8×10^{-4}	
耐クラック性 (サイクル数)	60	86	102	148	46	52	64	48	60	
吸水平 (%) 121℃、20時間	0.28	0.24	0.20	0.17	0.54	0.47	0.42	0.58	0.46	
塩素イオン (ppm)	2	1	1>	1>	4	5	8	8	2	
備 考										流動性が悪く成形不能

PAT-NO: JP361019620A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61019620 A
TITLE: LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: January 28, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ITO, KOREATSU
TOYOSHIMA, YOSHIKI
TAKAHASHI, TSUTOMU
IKUSHIMA, TADASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMITOMO CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59140156

APPL-DATE: July 5, 1984

INT-CL (IPC): C08G059/18, H01L023/30

US-CL-CURRENT: 528/111

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition which can give a cured product of a low coefficient of linear expansion and excellent cracking resistance and is useful as a sealant for semiconductor elements, comprising a specified liquid epoxy resin, a spherical inorganic filler, a curing agent and a cure accelerator.

CONSTITUTION: A liquid epoxy resin having at least two epoxy groups in the molecule (e.g., bisphenol A glycidyl ether) is mixed with

40~65vol%, based
on the total volume of the obtained composition, spherical
inorganic filler
(e.g., alumina) of a particle diameter of 1~500 μ ;
0.4~1.2
equivalent, per equivalent of the liquid epoxy resin, of a
curing agent (e.g.,
a phthalic anhydride/phenol novolak mixture),
0.1~3pts.wt., per 100pts.wt.
liquid epoxy resin, cure accelerator (e.g.,
tri-2,4,6-dimethylaminomethylphenol) and, optionally,
0.1~3pts.wt. per 100
pts.wt. inorganic filler, coupling agent, etc.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio